

# PATENT COOPERATION TREATY

WO 01/85851  
PCT/JP01/03959

**PCT**

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

IKEURA, Toshiaki  
Room 113, Daiichi Nishiwaki Bldg.,  
58-10, Yoyogi 1-chome  
Shibuya-ku, Tokyo 151-0053  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 15 November 2001 (15.11.01)		<b>IMPORTANT NOTICE</b>	
Applicant's or agent's file reference FCP-1014			
International application No. PCT/JP01/03959	International filing date (day/month/year) 11 May 2001 (11.05.01)	Priority date (day/month/year) 11 May 2000 (11.05.00)	
Applicant TODA KOGYO CORPORATION et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:  
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 15 November 2001 (15.11.01) under No. WO 01/85851

## REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

## REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.91.11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Continuation of Form PCT/IB/308

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF  
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

Date of mailing (day/month/year) 15 November 2001 (15.11.01)	<b>IMPORTANT NOTICE</b>
Applicant's or agent's file reference FCP-1014	International application No. PCT/JP01/03959
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 FCP-1014	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/03959	国際出願日 (日.月.年) 11.05.01	優先日 (日.月.年) 11.05.00
出願人(氏名又は名称) 戸田工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C09B67/20, G03C1/675 // B41M5/30, G03F7/004

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C09B67/20, G03C1/675, B41M5/30, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5840449 A (Ciba Specialty Chemicals) 24.11月.1998 (24.11.98) & JP 9-3362 A & EP 742556 A1	1 ~ 6
A	EP 654711 A1 (CIBA-GEIGY AG) 24.5月.1995 (24.05.95) & JP 8-6242 A & US 5879855 A	1 ~ 6
A	JP 8-188720 A (凸版印刷株式会社) 23.7月.1996 (23.07.96) (ファミリーなし)	1 ~ 6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.09.01

国際調査報告の発送日

25.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4 H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 11 月 15 日 (15.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/85851 A1

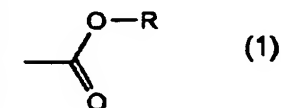
- (51) 国際特許分類: C09B 67/20, (72) 発明者; および  
G03C 1/675 // B41M 5/30, G03F 7/004 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 有光晃二 (ARIM-  
ITSU, Kojiro [JP/JP]; 〒194-0011 東京都町田市成瀬ヶ丘  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03959 2-1-3 Tokyo (JP). 田原 大 (TAHARA, Masaru) [JP/JP];  
〒206-0033 東京都多摩市落合3-2-6-202 Tokyo (JP). 栗  
(22) 国際出願日: 2001 年 5 月 11 日 (11.05.2001) 田栄一 (KURITA, Eiichi) [JP/JP]; 〒739-0445 広島県佐  
伯郡大野町塩屋2丁目3-41-102 Hiroshima (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 池浦敏明 (IKEURA, Toshiaki); 〒151-0053 東  
京都渋谷区代々木1丁目58番10号 第一西脇ビル113  
(26) 国際公開の言語: 日本語 号 Tokyo (JP).  
(30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.  
特願2000-139011 2000 年 5 月 11 日 (11.05.2000) JP  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 戸田工業  
株式会社 (TODA KOGYO CORPORATION) [JP/JP];  
〒730-0847 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号  
Hiroshima (JP).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受  
領の際には再公開される。  
(71) 出願人 および  
(72) 発明者: 市村國宏 (ICHIMURA, Kunihiro) [JP/JP]; 〒  
226-0016 神奈川県横浜市緑区霧が丘2-13-7 Kanagawa  
(JP).  
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。



WO 01/85851 A1

(54) Title: COLORING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 着色用組成物



(57) Abstract: A coloring composition which is added to solids such as solid resins. The composition comprises: (i) a soluble colorant precursor formed from a colorant having at least one NH group in the molecule by replacing the hydrogen atom of the NH group with an alkoxycarbonyl group represented by the general formula (1) (wherein R represents tert-butyl, tert-amyl, 2-phenyl-2-propyl, or diphenylmethyl); (ii) an acid multiplier which newly generates an acid by the action of an acid; and (iii) an acid generator which generates an acid by the action of actinic energy rays or heat.

[続葉有]



---

(57) 要約:

固体樹脂等の固体に対して添加される着色用組成物について記載されている。

該組成物は、(i) NH基を少なくとも一つ有する色素分子の該NH基の水素原子を、下記一般式(1)



(式中、Rはtert-ブチル基、tert-アミル基、2-フェニルー2-プロピル基又はジフェニルメチル基を示す)

で表されるアルコキシカルボニル基で置換された可溶性色剤前駆体、(ii)酸の作用によって新たに酸を発生する酸増殖剤および(iii)活性エネルギー線あるいは熱の作用によって酸を発生する酸発生剤からなる。

## 明細書

## 着色用組成物

## 技術分野

本発明は、透明性に優れた着色用組成物、透明着色樹脂用組成物、透明着色樹脂形成用組成物及び透明着色画像に関する。

## 背景技術

着色画像を得る代表的な方法として、凸版、凹版あるいは平版印刷で行われるように、着色インキを印刷版から被印刷物へ転写する方法、孔版印刷で行われるように着色インキを孔版を通して着色インキを被印刷物へ印刷する方法、感光性高分子皮膜に光照射して得られる画像を染色する方法、あらかじめ着色した感光性高分子皮膜に光照射して現像処理を施す方法、光導電性皮膜に光照射して発生する静電画像に着色トナーを付着させてから被印刷物へ転写定着させる静電印刷法、さらには、微細な着色液滴を被印刷物へ吹き付けるインクジェット法、などがある。インクジェット法を除くと、いずれも画像形成は露光部と未露光部との間に生じる感光体の物性変化を利用しており、それに着色剤を付着させることによって着色画像を形成する。

これらの画像形成に用いられる着色剤は、染料と顔料とに大別することができる。染料は、溶媒に可溶な個々の着色性分子の特性が反映された着色剤であるのに対して、顔料は、着色性分子間での相互作用が強く、溶媒に不溶であり、微粒子化によって着色剤として供せられる。したがって、一般的に、染料は鮮明な色調を持つ一方で、退色堅牢度に劣るのに対して、顔料は強い分子間相互作用のために退色堅牢度に優れるという特徴を有している。そのために、高度な耐光性あるいは耐候性が求められる着色画像、たとえば、印刷画像の場合には顔料のみが用いられるが、色調の鮮明性が優先される場合には、染料が用いられるときがある。

本来着色画像は十分なる光が照射されることによって人間の視覚で認識される

のであるから、高度な耐光性が本質的に求められる。このために、たとえば印刷インキには顔料が用いられている。着色剤としての顔料は、通常、下地を被覆して着色するものであり、顔料粒子の光の吸収、反射、散乱の総和として視覚で認識される。言い換えると、透明性が要求されることはない。それに対して、たとえば、液晶表示装置用カラーフィルターでは、着色画像には耐光性ととも、高度な透明性が要求される。さらには、インクジェット法では、画像形成プロセスの原理から、粒径がより小さな顔料が必要であるなど、顔料の持つ優れた耐光性を確保しつつ、高度な透明性をも合わせ持つ着色画像形成用材料が待望されている。

これらの特性を満たす着色剤を製造するために、機械的に顔料粒径を微小化する方法が採用されている。しかしながら、この方法では、粒径を整えるために濾過や遠心分離などの操作を必要とするために超微細化に限度がある。

一方、溶媒に可溶な顔料前駆体を用いて、超微細な顔料粒子からなる着色画像を形成する方法が提案されている (E P 0 6 5 4 7 1 1 A 1)。これは、可溶性顔料前駆体と電磁波や熱の作用によって酸を発生する光酸発生剤とを分散させた樹脂層を用いるものである。光の作用によって生じた強酸を触媒として、可溶性顔料前駆体が脱保護反応を起こして不溶性顔料分子となり、これが樹脂層で凝集して顔料微粒子を形成することを原理とする。また、光の作用で生じた酸によって樹脂自体の溶解性が化学的に変化するので、現像処理を施すことによって、透明性に優れた顔料系着色画像が得られる。

この顔料前駆体を用いる方法では、顔料化は樹脂内で酸分子が拡散して顔料前駆体と反応する過程と、生成する顔料色素分子が拡散して凝集する過程とを含む。強酸分子や色素分子のように大きなサイズを持つ分子が固体樹脂内を拡散する速度は著しく小さい。たとえば、光酸発生剤から生成する強酸分子が固体樹脂層内で触媒反応を容易に引き起こす空間の直径は、固体樹脂のガラス転移温度以下の  $100 \sim 120^{\circ}\text{C}$  では  $4 \sim 5 \text{ nm}$  程度とされている (D. R. McKean, R. D. Allen, P. H. Kasai, U. P. Schaedeli, S. A. MacDonald, SPIE, 1672, 94 (1992) 参照)。一方、強酸分子が固体樹脂内をこの空間を出て拡散するためには、少なくとも数10分

以上の加熱を必要とする (L. Schlegel, T. Ueno, ; N. Hayashi, T. Iwayanagi, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 2619 (1991) 参照)). これらは固体樹脂内で比較的大きな有機分子が拡散する場合に見られる本質的な現象である。つまり、電磁波や熱などの作用によって触媒としての強酸を短時間で発生させることができるが、可溶性顔料前駆体の脱保護反応のためには強酸分子が固体樹脂層内を拡散する速度が遅いため、脱保護反応を完結させるために加熱時間を長くする必要がある。また、脱保護反応によって生成する顔料分子が顔料本来の色調を示すためには、これらの脱保護反応が定量的に完結し、かつ、顔料分子が集合して微粒子化しなければならない。大きなサイズを持つ顔料分子が樹脂層を拡散して集合しなければならないために、長時間の加熱を必要とする。また、多くの顔料は分子間水素結合によって色調が決定されるために、水素結合様式を均質にしなければ再現性ある色調にならず、さらに効率よく顔料化を行う抜本的な方法が望まれていた。

固体樹脂層内で顔料化を効率よく行うためには、顔料前駆体の強酸触媒による脱保護反応速度を高めることが効果的であることは自明の理である。顔料前駆体の脱保護反応は、顔料前駆体分子と強酸分子との二分子反応であるが、前記のように、その反応速度は固体樹脂内での強酸分子の拡散速度によって律せられる。したがって、この反応速度を高めるためには、固体樹脂をより高温にして拡散速度を向上させることが挙げられる。しかしながら、高温化には、固体樹脂の熱安定性や生産プロセス上の問題などのために、制約があるのが現状である。また、酸発生剤を多量に添加することによって脱保護反応速度を向上させる方法もあるが、光酸発生剤の場合には多量の添加によって樹脂上層部で光の吸収が起こるために、樹脂層内部での酸発生効率が損なわれるために、厚み方向における顔料化の不均一性が生じるために、その添加量にはおのずから限界がある。

本発明は、固体樹脂等の固体に対して添加される着色用組成物を提供することをその目的とする。

#### 発明の開示

本発明者らは、前記課題を解決すべく種々検討した結果、触媒として機能する

強酸分子の数を固体樹脂層内で二次的に増強することを発想した。すなわち、酸発生剤の添加量を無制限に増加することなく、強酸の作用によって新たに強酸を発生する酸増殖剤を用いることにより、固体樹脂内での顔料化の効率が向上するとの着想を得た。

酸増殖剤を添加した感光性組成物はすでに知られている（特開平 8-248561）。酸増殖剤とは、強酸の作用によって分解して新たに強酸を発生する自己触媒的に反応する物質の総称であり、酸増殖剤分子の数だけ新たに強酸を発生させることができる。この酸増殖剤を利用する感光性樹脂などの高感度化が提案されている。光などの活性エネルギー線的作用によって酸発生剤から生成する強酸が触媒となって、酸増殖剤が分解して新たに強酸であるスルホン酸が生成し、これらの強酸が酸反応性樹脂、あるいは、樹脂に添加した酸反応性分子を化学変性して溶解性変化を引き起こすことを原理とする。また、強酸がカチオン重合開始剤になることを利用し、酸増殖剤を添加することによって光カチオン重合速度を増強する方法も提案されている。しかしながら、顔料分子の多くは、窒素原子を含有しており、強酸が塩基性を示す窒素原子にトラップされるために酸増殖反応が起こらないと当初予測されたが、意外なことに、酸増殖剤の著しい脱保護反応の加速効果を見だし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、下記に示される着色用組成物、透明着色樹脂組成物、着色樹脂形成用組成物及び透明着色画像が提供される。

(1) (i) NH基を少なくとも一つ有する色素分子の該NH基の水素原子を、下記一般式 (1)



(式中、Rはtert-ブチル基、tert-アミル基、2-フェニル-2-プロピル基又はジフェニルメチル基を示す)

で表されるアルコキシカルボニル基で置換された可溶性色剤前駆体、(ii)酸の作用によって新たに酸を発生する酸増殖剤および(iii)活性エネルギー線あるいは熱の作用によって酸を発生する酸発生剤からなる着色用組成物。

(2) 前記(1)に記載の着色用組成物とバインダー樹脂とからなる透明着色樹脂組成物。

(3) 該バインダー樹脂が酸の作用によって構造変化を起こして溶解性が変化する感活性エネルギー線高分子からなる前記(2)の透明着色樹脂組成物。

(4) 前記(1)に記載の着色用組成物をカチオン重合性化合物に溶解してなる透明着色樹脂形成用組成物。

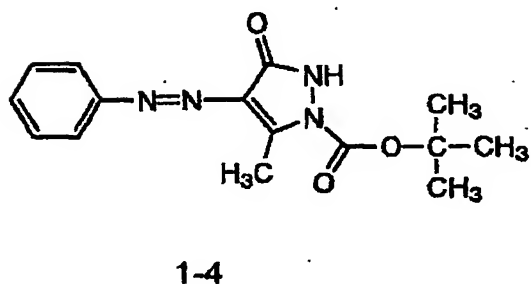
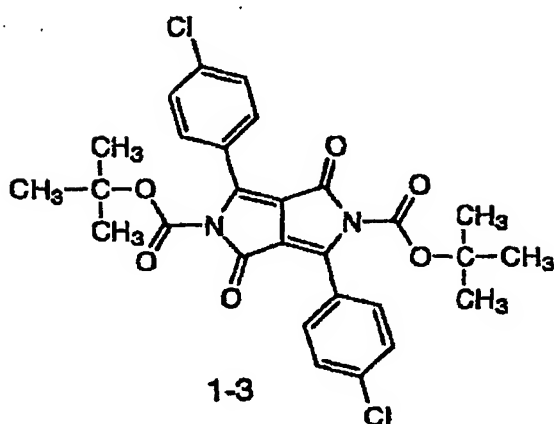
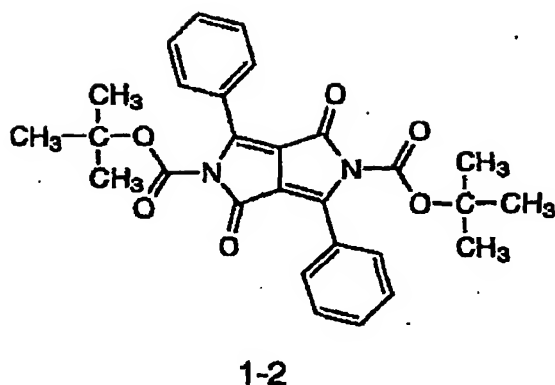
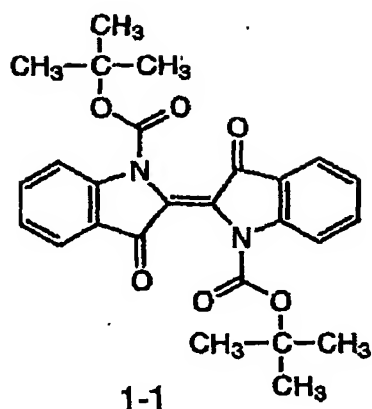
(5) 前記(1)に記載の着色用組成物をカチオン重合性化合物および／またはラジカル重合性化合物に溶解してなる透明着色樹脂形成用組成物。

(6) 前記(2)～(5)のいずれかに記載の組成物に活性エネルギー線を照射して形成された透明着色画像。

本発明の着色用組成物における必須成分は、(i) 可溶性色剤前駆体、(ii) 酸増殖剤および(iii) 酸発生剤である。以下に、それぞれについて説明する。

本発明に用いられる可溶性色剤前駆体としては、自己凝集性を有する色素骨格からなる構造も持ち、かつ、酸触媒反応によって脱保護反応を起こすNH基を有する化合物が好適に用いられる。NH基は分子間水素結合によって自己凝集を起こして顔料化をもたらす。酸増殖反応は、酸増殖剤の自己触媒反応であるから、酸増殖剤分子よりも十分に塩基性が大きい部位を有する色剤前駆体を用いることはできない。したがって、塩基性部位の共役酸としての酸解離定数は、約2以下であることが望ましい。これ以上に大きな酸解離定数であれば、この共役酸は酸増殖反応を引き起こすことができない。この条件を満たす顔料の基本骨格として、キナクリドン、アントラキノン、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、ジケトピロロピロール、アゾ化合物などを挙げることができる。

本発明で用いられる色剤前駆体は、公知の方法によってこれらの顔料のNH基をアルコキシカルボニル化して得られる(E P 0 6 5 4 7 1 1 A 1)。色剤前駆体の例を以下に示す。



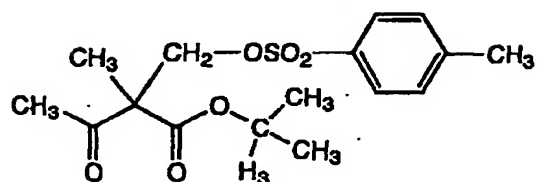
#### 図面の簡単な説明

図 1 は、酸触媒反応と酸増殖反応における反応率と反応時間との関係を示す。

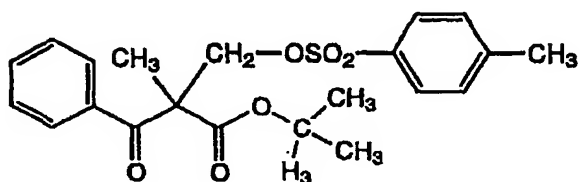
本発明に用いられる酸増殖剤は、酸の作用によって新たに酸を発生する性質を持つものであり、その酸触媒分解反応は図 1 に示したように、反応時間に対する変化率は、ある誘導期間を経た後にシグモイダル曲線を描くことを特徴とする。通常の酸触媒反応が図 1 に示したように、上に凸の単調変化を示すことと対照的である。酸増殖剤は、酸の作用によって分解してほぼ等量の酸を発生するので、大幅に酸濃度を増加させることができる。すでにいくつかの酸増殖反応ならびに酸増殖剤が知られているが（特開平 8-248561 号）、本発明に適した酸増殖剤は、酸の不存在下で安定であればよい。以下にその例を述べるが、酸増殖反応を起こす化合物であれば、これらに限定されるものではない。

第 1 に、アセト酢酸 *tert*-ブチルエステル誘導体を挙げることができる。代表例を以下に示す。これらは酸触媒によって *tert*-ブチル基が外れてスル

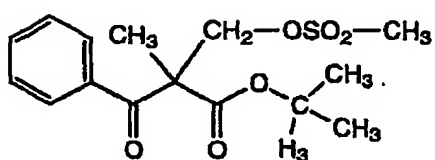
ホン酸が発生する。その代表例を以下に示す。



2-1

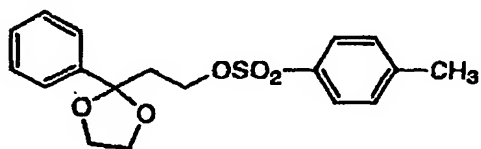


2-2

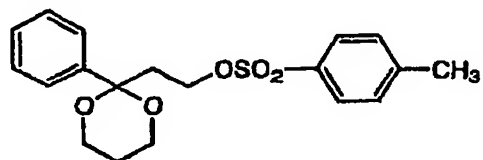


2-3

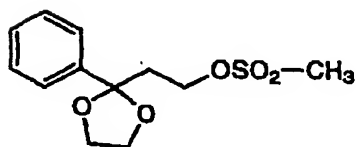
第2に、 $\beta$ -スルホンルオキシケタール類を挙げる事ができる。以下にその代表例を示す。これらは酸触媒によって $\beta$ -スルホンルオキシケトンになり、速やかにスルホン酸が発生する。



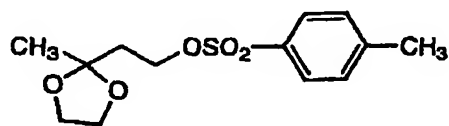
3-1



3-2



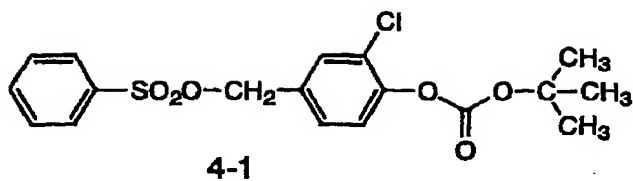
3-3



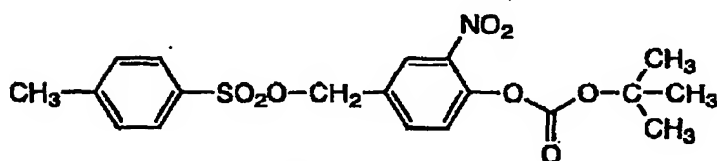
3-4

第3に、ベンジルスルホン酸エステル誘導体を挙げる事ができる。以下にそ

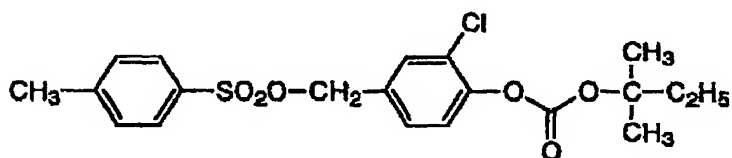
の例を示す。



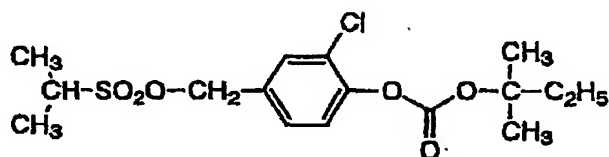
4-1



4-2

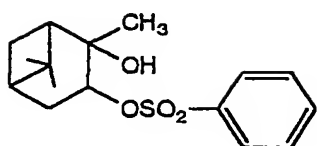


4-3

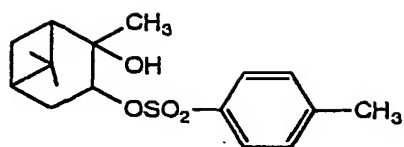


4-4

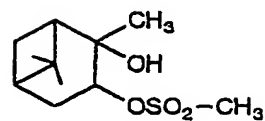
第4に、1, 2-シクロヘキサンジオールモノスルホン酸エステル誘導体を挙げることができる。これらは酸触媒によってピナコール転移を起こして、スルホン酸を発生する。以下にその代表例を示す。



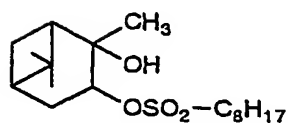
5 - 1



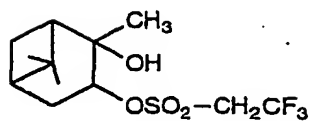
5 - 2



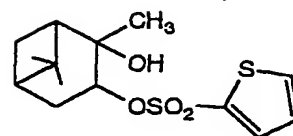
5 - 3



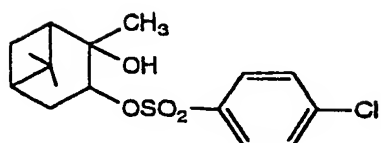
5 - 4



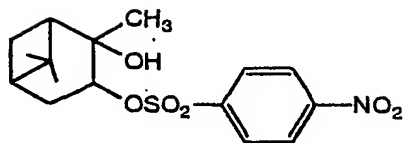
5 - 5



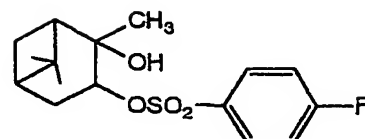
5 - 6



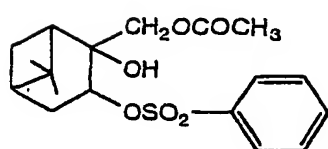
5 - 7



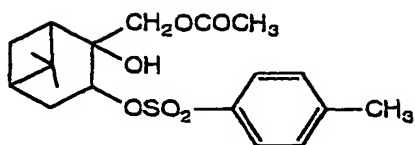
5 - 8



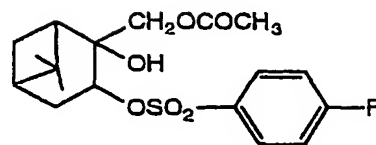
5 - 9



5 - 1 0

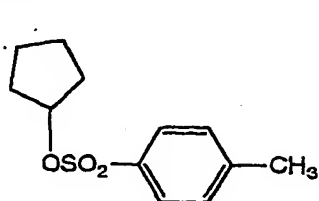


5 - 1 1

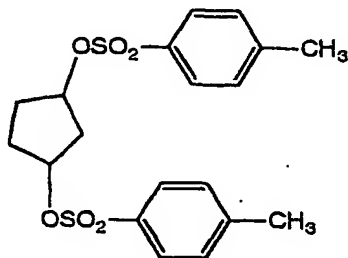


5 - 1 2

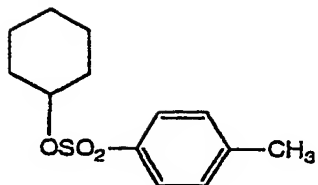
第5に、シクロアルカノールスルホン酸エステル誘導体を挙げるができる。これらは酸触媒によってスルホン酸とシクロアルケンに分解する。以下にその代表例を示す。



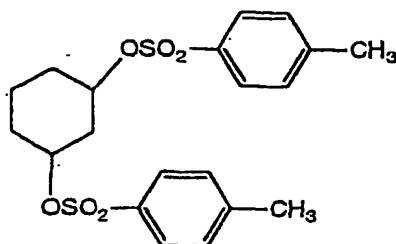
6-1



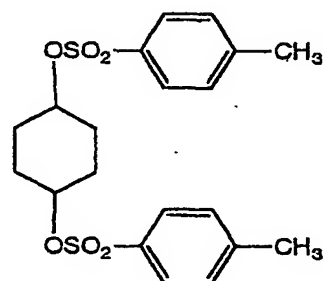
6-2



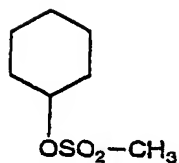
6-3



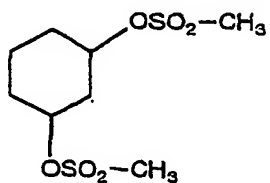
6-4



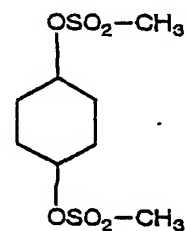
6-5



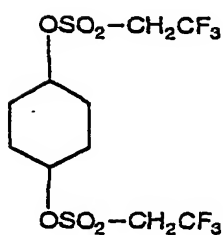
6-6



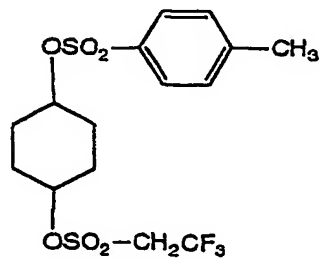
6-7



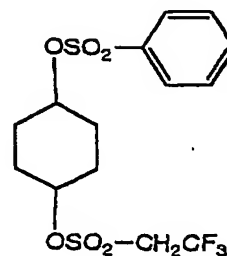
6-8



6-9



6-10

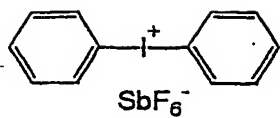


6-11

つぎに、本発明に適した、酸増殖反応ならびに色剤前駆体の脱保護反応を誘起するために必要な酸発生剤について説明する。

加熱処理によって酸を発生する潜在性酸発生剤として、公知の強酸の弱塩基塩、窒素原子、イオウ原子、リン原子のオニウム塩、スルホン酸塩などを挙げることができる。さらには、前記に示したベンジルスルホン酸エステル誘導体や以下に示したシクロアルカノールスルホン酸エステル誘導体は加熱によって自己触媒的に分解してスルホン酸を発生するので、本目的に好適に用いられる。

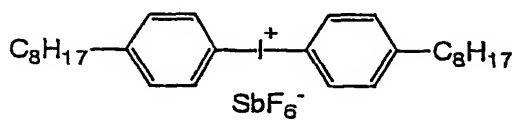
光の作用によって酸を発生する光酸発生剤としては、公知のヨードニウム塩やスルホニウム塩をあげることができる。以下にその例を示す。これらの対アニオンは、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、炭素数1から12までのアルカンスルホナート、ベンゼンスルホナート、置換ベンゼンスルホナート、ナフタレンスルホナート等である。光酸発生剤からは、光の作用により、それら対アニオンからなる強酸が発生する。



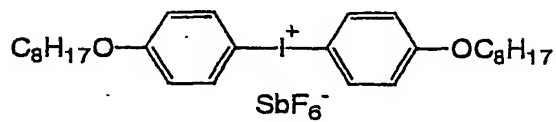
7-1



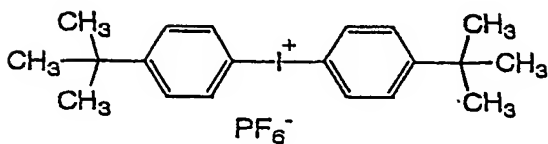
7-2



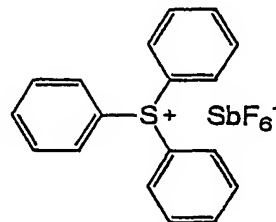
7-3



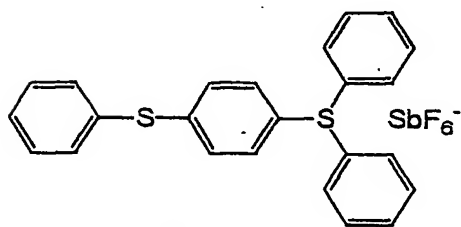
7-4



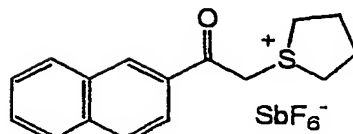
7-5



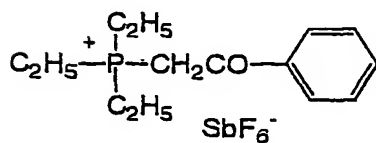
7-6



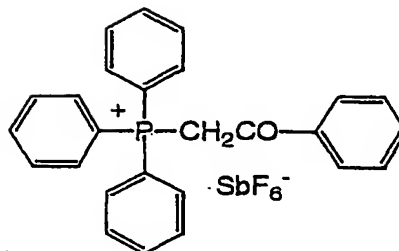
7-7



7-8

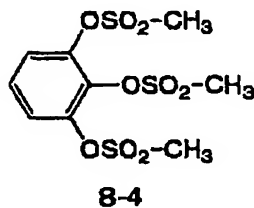
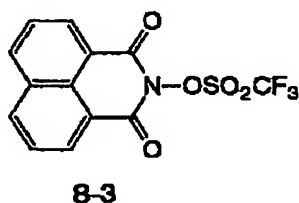
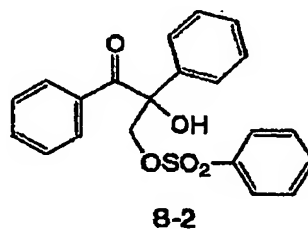
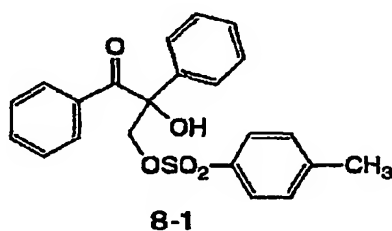


7-9



7-10

さらには、スルホン酸を発生するスルホン酸エステルや含イオウ化合物、あるいはハロゲン化水素を発生するポリハロゲン化合物などを挙げることができる。以下にその例（８－１～８－４）を示す。発生するスルホン酸としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、ペプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ノナンスルホン酸、デカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、２－エチルヘキサンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸、カンファ－１０－スルホン酸、これらが部分的にフッ素化されたスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ｐ－フルオロベンゼンスルホン酸、ｐ－クロロベンゼンスルホン酸、ｐ－ブロモベンゼンスルホン酸、ｐ－ニトロベンゼンスルホン酸、ｐ－エチルベンゼンスルホン酸、ｐ－プロピルベンゼンスルホン酸、ｐ－イソプロピルベンゼンスルホン酸、ｐ－ヘキシルベンゼンスルホン酸、ｐ－デシルベンゼンスルホン酸、ｐ－ドデシルベンゼンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、２，４，６－トリイソプロピルベンゼンスルホン酸、１－ナフタレンスルホン酸、２－ナフタレンスルホン酸などである。



着色用組成物を構成する可溶性色剤前駆体、酸発生剤および酸増殖剤の配合重量割合は、１：０．００１～０．５：０．０１～０．５であり、より好ましくは、１：０．０１～０．２：０．０３～０．３である。可溶性色剤前駆体に対して酸発生剤の混合割合がこれ未満では着色変化が十分に、かつ、短時間に完結でき

ないし、これ以上にしても効果はない。さらには、光酸発生剤の場合には、これ以上の添加量では光吸収は樹脂層上層部で起こるために、その深さ方向での均質な酸発生を行うことができない。また、可溶性色剤前駆体に対して酸増殖剤の配合割合がこれ以下であれば着色変化の加速効果が得られないし、これ以上添加してもそれ以上の効果は認められない。

上記に示した着色用組成物に用いられるバインダー樹脂としては、自己支持性、かつ、溶媒に可溶性を持ち、色剤前駆体、酸増殖剤、酸発生剤に親和性を持つものが好適に用いられる。このような樹脂としては、ビニル系樹脂等の各種の熱可塑性樹脂が用いられる。ビニル系樹脂としては、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、アクリル酸2-テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸2-テトラヒドロフルフリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリド、メタクリルメタミド、*N*, *N*-ジメチルメタクリルメタミド、メタクリロイルモルホリド、フマル酸ジメチル、酢酸ビニル、*N*-ビニルピロリドン、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、マレイミド、*N*-メチルマレイミド、などの重合体あるいは共重合体を用いることができる。さらには、ブチラール樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリイソシアネート、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリイソプレン等の熱可塑性樹脂が用いられる。また、有機溶媒に可能なセルロース誘導体、たとえば、トリアセチルセルロース、エチルセルロース、なども用いられる。

自己支持性バインダー樹脂として、さらには、フェノール、*p*-、*m*-あるいは *o*-クレゾール、キシレノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*o*-、*m*-、*p*-ニルフェノール、レゾルシン、などのフェノールから誘導されるノボラック樹脂を用いることができる。これらのフェノール類の環状化合物であるカリックスアレン誘導体も用いることができる。さらには、これらのフェノール性

水酸基の少なくとも一つをメチル化、アリル化、グリシジル化、ビニロキシエチル化、プロパギル化、アセチル化、プロピオニル化した樹脂を用いることができる。これらのバインダー樹脂を任意の比率で混合した組成物をも用いることができる。

着色用組成物と前記のバインダー樹脂との配合重量割合は、1 : 1.0 ~ 50.0、より好ましくは、1 : 2.0 ~ 10.0である。これ未満であれば良好な製膜性を確保することが難しいし、これを超える範囲では十分な着色濃度を得ることが困難となる。

上記着色用組成物に用いられる感活性エネルギー線高分子（感光性高分子等）は、活性エネルギー線的作用によってその側鎖あるいは主鎖が化学構造変化を起こして溶媒に対する溶解性の変化を起こす高分子物質である。高分子鎖間で架橋反応が起こる架橋型、高分子鎖で結合切断が起こる分解型、ラジカルあるいはカチオン重合性基を少なくとも一つ有する重合型、高分子側鎖の変化による極性変化型の高分子などを用いることができる。とくに、本発明では活性エネルギー線的作用によって酸発生剤から発生する酸を触媒として化学構造変化を起こす極性変化型（化学増幅型）感光性高分子が好適に用いられる。

着色用組成物と感エネルギー線高分子との配合重量割合は、1 : 1.0 ~ 50.0、より好ましくは、1 : 2.0 ~ 10.0である。これ未満であれば良好な製膜性を確保することが難しいし、これを超える範囲では十分な着色濃度を得ることが困難となる。

上記着色用組成物に適用されるカチオン重合性化合物は、この組成物に含有される酸発生剤から発生する酸を開始剤としてカチオン重合を起こして硬化する化合物である。また、酸増殖剤から発生する酸もこれらの重合を促進させることができるので、本発明の透明着色画像組成物を活性エネルギー線や加熱処理によって透明性に優れた着色硬化物とすることができる。

前記カチオン重合性化合物としては、エポキシ基、オキセタン基、オキサゾリン基、スピロオルトエステル基、スピロカーボネート基、ビスクロオルソエステル基、などの脂環式開環重合性基を少なくとも一つ有するモノマーあるいはオリゴマーを用いることができる。また、ビニロキシ基、プロペニルオキシ基、イソ

プロペニル基、のようなカチオンビニル重合性基で置換されたモノマーあるいはオリゴマーを用いることができる。さらには、酸触媒によって脱水縮合反応を起こして高分子化を起こすメチロール化合物も好適に用いることができる。これらのカチオン重合性基を持つモノマーあるいはオリゴマーから選ばれた2つ以上の化合物を混合してもよい。これらは液状であり、前記着色用組成物を溶解して液状の組成物とすることが好ましい。

着色用組成物とカチオン重合性化合物との配合重量割合は、1 : 0.3 ~ 50.0、より好ましくは、1 : 1.0 ~ 10.0である。これ未満であれば良好な製膜性を確保することが難しいし、これを超える範囲では十分な着色濃度を得ることが困難となる。

上記の着色用組成物とカチオン重合性化合物および／またはラジカル重合性化合物からなる本発明の透明着色画像用組成物は、活性エネルギー線によって発生する酸とともにラジカル種を重合開始種に利用している。ラジカル重合性化合物としては、少なくとも一つのエチレン性不飽和結合を有する（メタ）アクリル性モノマーあるいはオリゴマーを用いることができる。これらのラジカル重合性化合物のみ、あるいは上記のカチオン重合性化合物の共存下でこの種の組成物が調製できる。また、ラジカル重合を加速するために、電磁波によってラジカルを発生する重合開始剤を添加してもよい。

着色用組成物と以上のカチオン重合性化合物および／またはラジカル重合性化合物との配合重量割合は、1 : 0.3 ~ 50.0、より好ましくは、1 : 1.0 ~ 10.0である。これ未満であれば良好な製膜性を確保することが難しいし、これを超える範囲では十分な着色濃度を得ることが困難となる。

つぎに、これらの組成物からなる着色樹脂膜の形成法について述べる。着色用組成物を含有する樹脂組成物を溶媒に溶解した溶液、もしくは該樹脂組成物が液状組成物の場合には該樹脂組成物をそのままを基板上に塗布して被膜とする。これを活性エネルギー線の作用によって酸を発生させた後に加熱することによって、あるいは加熱処理によって酸が発生する場合には加熱処理を施すことによって、脱保護反応を起こさせ、樹脂層内での顔料化を完了させる。活性エネルギー線を用いる場合には、画像に応じた活性エネルギー線を照射して後に溶媒現像など

によって着色用樹脂層からなる画像を形成させ、その後に加熱処理を施して顔料化を完了させる。

酸の拡散現象を利用することによって、酸発生剤を含有する樹脂層と、色剤前駆体を含有する樹脂層とを分離した二層型着色透明樹脂を調製することもできる。すなわち、酸発生剤と樹脂Aを溶解した溶媒Bの溶液を調製する。一方、顔料前駆体と樹脂Cを溶解した溶媒Dの溶液を調製する。このとき、酸増殖剤は溶媒Bに溶解させてもよいし、溶媒Dに溶解させてもいいが、溶媒Dに溶解する方がより好ましい。この場合、溶媒Bは樹脂Cを溶解せず、また、溶媒Dは樹脂Aを溶解しないことが必要である。樹脂Aを溶解した溶液から得られる樹脂層の上に、樹脂Cを溶解した溶液を塗布して二層型樹脂層を得る。あるいは、塗布の順番を逆にしてもよい。このようにして調製した二層型樹脂層を熱あるいは光の作用によって酸を発生させ、さらに熱処理を施すことによって酸分子が酸増殖反応を伴って他方の樹脂層へ拡散し、所望の顔料化を実現することができる。

本発明によって、酸増殖剤の分解によって新たに発生する酸の濃度が向上するとともに均質な酸分子の分布が得られるために、樹脂層内における可溶性色剤前駆体の脱保護反応の完結が加速され、かつ、色剤分子が集合して微細な粒子を効率よく形成する。この結果、色剤本来の色調を維持しつつ透明性と耐光性を合わせ持った着色樹脂層が提供される。さらには、このような特徴を持つ樹脂層は光などの活性エネルギー線によって画像形成が可能であり、透明性と耐光性とを兼備した着色画像が提供される。したがって、本発明の組成物は、着色透明フィルム形成用樹脂や各種印刷インキ等の製造に好適に用いられる。そして、本発明の組成物を用いる場合には、その酸増殖剤によって硬化速度が向上するので、製品の生産効率が上がり、省エネルギー型の製造工程が実現できることになる。

## 実施例

次に、本発明を実施例によりさらに詳細な説明をする。

### 実施例 1

#### (顔料前駆体の合成－1)

N, N-ジメチルホルムアミド150 mLにインジゴ10.31 gと4-ジメ

チルアミノピリジン 2. 79 g を加え、これを氷冷下撹拌しながらジ-tert-ブチルジカルボネート 45. 31 g を滴下した。室温で 20 時間撹拌を行い、析出している赤色沈殿をろ過して集め、融点 193-195°C の N, N'-ジ(tert-ブトキシカルボニル) インジゴ (以下、インジゴ前駆体と呼ぶ) を 50% の収率で得た。元素分析値は理論値に一致した。

#### (顔料前駆体の合成-2)

N, N'-ジメチルホルムアミド 75 mL にビス(p-クロロフェニル) ジケトピロロピロール 5 g と 4-ジメチルアミノピリジン 1. 40 g を加え、これを氷冷下撹拌しながらジ-tert-ブチルジカルボネート 16. 14 g を滴下した。室温で 22 時間撹拌を行い、黄色粉末状沈殿をろ過して集め、分解点 155°C の N, N'-ジ(tert-ブトキシカルボニル)-ビス(p-クロロフェニル) ジケトピロロピロール (以下、DPP 前駆体と呼ぶ) を 50% の収率で得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、理論値と一致する元素分析値を示す試料を得た。

#### 実施例 2

バインダー樹脂であるポリ( $\alpha$ -メチルスチレン) 200 mg をジオキサン 2 g に溶解してから、実施例 1 で合成したインジゴ前駆体 50 mg、光酸発生剤であるジフェニルー(p-フェニルチオフェニル) スルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート 12. 5 mg および酸増殖剤であるピナンジオールモノ(p-トルエンスルホネート) 12. 5 mg を加えて均一な溶液を調製した。この溶液を石英基板上に回転数 2000 rpm でスピン塗布して赤色の薄膜を得た。この膜に水銀ランプからの 313 nm の単色光を 500 mJ/cm<sup>2</sup> 照射した後に、ホットプレート上で 100°C で加熱したところ、透明な青色膜を得た。つぎに、各加熱時間毎に紫外可視吸収スペクトルを測定し、672 nm でのインジゴの吸収の増加を追跡した。その結果、50 分後に吸収は飽和し、顔料化が完結していることが分かった。また、同じ薄膜をフッ化カルシウム基板上に形成させて露光、加熱し、インジゴ前駆体およびインジゴに起因する 1681 cm<sup>-1</sup> および 1624 cm<sup>-1</sup> におけるカルボニルの FT-IR 吸収バンドをそれぞれ追跡した。その結果、50 分でインジゴ前駆体は完全に消失し、インジゴがほぼ定量的に精製して

いることが確認された。

#### 比較例 1

実施例 2 の組成物から酸増殖剤であるピナンジオールモノ（p-トルエンスルホン酸）のみを除去した溶液を同様に石英基板上にスピン塗布して赤色フィルムを得た。この膜をまったく同様な条件で露光加熱し、紫外可視吸収スペクトルを測定して、顔料化の過程を追跡した。その結果、100℃における50分の加熱後でも前駆体に基づく100分後でも飽和値に達しておらず、400分後でも少しずつインジゴ形成が観察された。実施例 1 と同様に、顔料化をFT-IR 吸収スペクトルによって追跡したところ、400分後でもインジゴ前駆体が完全には消失していないことが認められた。

#### 実施例 3

実施例 2 において、酸発生剤としてジフェニルー（p-フェニルチオフェニル）トリフレートを用いて、同様な条件で製膜、露光、加熱処理を施したところ、インジゴ前駆体からは青色のインジゴへの変換は50分の加熱で完結した。

#### 実施例 4

実施例 2 において、酸増殖剤としてp-トルエンスルホン酸シクロペンチルエステルを用いて同様な条件で製膜、露光してから、120℃で加熱処理を施したところ、インジゴ前駆体からは青色のインジゴへの変換は40分の加熱で完結した。

#### 実施例 5

実施例 2 で調製した組成物をポリエステルフィルム上にスピン塗布して赤色薄膜とし、これを石英基板フォトマスク越しに紫外線照射した。この膜を100℃で50分加熱したところ、赤色の背景に鮮明な青色画像が形成し、その2μmの解像性を示した。

#### 実施例 6

ポリ（α-メチルスチレン）200mgをジオキサン2gに溶解してから、インジゴ前駆体50mg、感熱酸発生剤であるp-トルエンスルホン酸シクロペンチルエステル10.0mgおよび酸増殖剤であるピナンジオールモノ（p-トルエンスルホン酸）12.5mgを加えて均一な溶液を調製した。この溶液をガ

ラス基板上にスピンドットして赤色の薄膜を得た。この膜を120℃で加熱したところ、透明な青色膜を得た。酸増殖剤を添加しない場合には、400分でもインジゴへの変換は完結しなかった。

#### 実施例7

カチオン重合性ポリグリシジルメタクリレート200mgをジオキサン2gに溶解し、この溶液にインジゴ前駆体40mg、光酸発生剤であるジフェニルー（*p*-フェニルチオフェニル）スルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート12.5mgおよび酸増殖剤であるピナンジオールモノ（*p*-トルエンスルホネート）12.5mgを加えて均一な溶液を調製した。この溶液をガラス基板上にスピンドットして赤色の薄膜を得た。この膜に水銀ランプからの紫外線をフォトマスク越しに照射したところ、透明な青色パターンを得た。この膜をジオキサンで現像することによって、未露光部である赤色部は除去され、青色像のみが残った。

#### 実施例8

カチオン重合性化合物であるセロキサイド2021を200mg、インジゴ前駆体40mg、光酸発生剤であるジフェニルー（*p*-フェニルチオフェニル）スルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート12.5mgおよび酸増殖剤であるピナンジオールモノ（*p*-トルエンスルホネート）12.5mgをアセトン2mlに溶解し、この溶液から溶媒減圧留去して赤色の粘調な溶液を得た。これをバーコーターによってポリエステルフィルム上に塗布してから紫外線を照射したところ、硬化した赤色皮膜を得た。この皮膜を100℃で40分加熱したところ、透明な青色膜を得た。比較としてこの酸増殖剤がない組成物から調製した膜に紫外線照射および加熱処理を施した場合には、500分加熱でもインジゴへの変換は完結しなかった。

#### 実施例9

ラジカル重合性化合物であるジエチレングリコールジアクリレート200mg、インジゴ前駆体40mg、光酸発生剤であるジフェニルー（*p*-フェニルチオフェニル）スルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート12.5mgおよび酸増殖剤であるピナンジオールモノ（*p*-トルエンスルホネート）12.5mgをアセトン2mlに溶解し、この溶液から溶媒減圧留去して赤色の粘調な溶液を得

た。この溶液をバーコーターを用いてポリエステルフィルム上に塗布して皮膜とし、これに紫外線を照射したところ、直ちに硬化した。この硬化した赤色膜を100℃で40分加熱したところ、透明な青色膜が得られた。比較としてこの酸増殖剤がない組成物から調製した膜に紫外線照射および加熱処理を施した場合には、500分加熱でもインジゴへの変換は完結しなかった。

#### 実施例10

ポリ(α-メチルスチレン)200mgをジオキサン2gに溶解してから、実施例1で合成したDPP前駆体50mg、光酸発生剤であるジフェニルー(p-フェニルチオフェニル)スルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート12.5mgおよび酸増殖剤であるピナンジオールモノ(p-トルエンスルホネート)12.5mgを加えて均一な溶液を調製した。この溶液をガラス基板上にスピン塗布して黄色の薄膜を得た。この膜に水銀ランプからの紫外線を照射した後に、ホットプレート上で100℃で加熱したところ、透明な赤色膜を得た。加熱による赤色への変化を吸収吸収スペクトルによって追跡したところ、40分の加熱でほぼ反応が完結していた。

#### 比較例2

実施例10において、酸増殖剤であるピナンジオールモノ(p-トルエンスルホネート)を除去した組成物から黄色の薄膜を調製した。実施例10と同じ条件で露光、加熱し、その黄色から赤色への変化を吸収スペクトルによって追跡したところ、400分の加熱でも反応は完結していなかった。

## 請求の範囲

(1) (i) NH基を少なくとも一つ有する色素分子の該NH基の水素原子を、下記一般式(1)



(式中、Rはtert-ブチル基、tert-アミル基、2-フェニル-2-プロピル基又はジフェニルメチル基を示す)

で表されるアルコキシカルボニル基で置換された可溶性色剤前駆体、(ii)酸の作用によって新たに酸を発生する酸増殖剤および(iii)活性エネルギー線あるいは熱の作用によって酸を発生する酸発生剤からなる着色用組成物。

(2) 請求の範囲(1)に記載の着色用組成物とバインダー樹脂とからなる透明着色樹脂組成物。

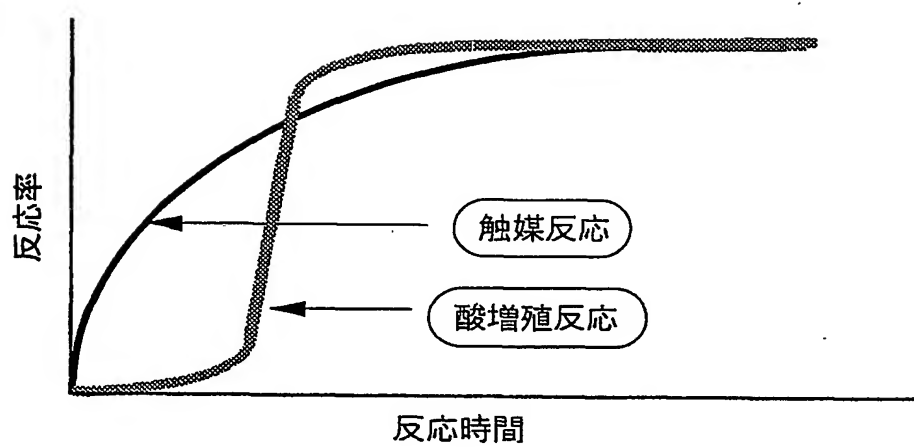
(3) 該バインダー樹脂が酸の作用によって構造変化を起こして溶解性が変化する感活性エネルギー線高分子からなる請求の範囲(2)に記載の透明着色樹脂組成物。

(4) 請求の範囲(1)に記載の着色用組成物をカチオン重合性化合物に溶解してなる透明着色樹脂形成用組成物。

(5) 請求の範囲(1)に記載の着色用組成物をカチオン重合性化合物および／またはラジカル重合性化合物に溶解してなる透明着色樹脂形成用組成物。

(6) 請求の範囲(2)～(5)のいずれかに記載の組成物に活性エネルギー線を照射して形成された透明着色画像。

図 1



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03959

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09B67/20, G03C1/675 // B41M5/30, G03F7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09B67/20, G03C1/675 // B41M5/30, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN) , REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5840449 A (Ciba Specialty Chemicals), 24 November, 1998 (24.11.98), & JP 9-3362 A & EP 742556 A1	1~6
A	EP 654711 A1 (CIBA-GEIGY AG), 24 May, 1995 (24.05.95), & JP 8-6242 A & US 5879855 A	1~6
A	JP 8-188720 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.), 23 July, 1996 (23.07.96) (Family: none)	1~6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 September, 2001 (21.09.01)Date of mailing of the international search report  
25 September, 2001 (25.09.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C09B67/20, G03C1/675 // B41M5/30, G03F7/004

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C09B67/20, G03C1/675, B41M5/30, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5840449 A (Ciba Specialty Chemicals) 24. 11月. 1998 (24. 11. 98) & JP 9-3362 A & EP 742556 A1	1 ~ 6
A	EP 654711 A1 (CIBA-GEIGY AG) 24. 5月. 1995 (24. 05. 95) & JP 8-6242 A & US 5879855 A	1 ~ 6
A	JP 8-188720 A (凸版印刷株式会社) 23. 7月. 1996 (23. 07. 96) (ファミリーなし)	1 ~ 6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 09. 01

国際調査報告の発送日

25.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司



4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

---

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**